

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-076719

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 10/40

(21)Application number : 11-246273

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 31.08.1999

(72)Inventor : SATO TOSHITADA
NAKAGIRI YASUSHI
TAKESAWA HIDEJI
MATSUDA HIROMU**(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary batter with high capacity, long cycle life, no short circuit caused by dendrites, high reliability, and high energy density.

SOLUTION: In a negative electrode material for this nonaqueous secondary battery, the whole or part of the surfaces of particles having an A phase of composition represented by formula (1): $M1_aM2_c$, satisfying $0 \leq a \leq 5$ is covered with a B phase represented by formula (2): $M1'_bM2'_c$, $c=1$ or $c=0$, satisfying $a < b$ when $c=1$, M1 and M1' are elements selected from an (m1) group comprising Na, K, Rb, Cs, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Ca, Sr, Ba, Y, La, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, and Fe, and M2 and M2' are an element selected from an (m2) group comprising Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, and Bi.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-76719

(P2001-76719A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 0 3
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-246273

(22) 出願日 平成11年8月31日 (1999.8.31)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐藤 俊忠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 中桐 康司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料、その製造法および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量でサイクル寿命の極めて優れたデンドライトによる短絡のない信頼性の高い高エネルギー密度の非水電解質二次電池を得る。

【解決手段】 式 (1) : $M^1_a M^2$ で示され、 $0 \leq a \leq 5$ を満たす組成の A 相を有する粒子の表面の全部または一部が、式 (2) : $M^{1'}_b M^{2'}_c$ で示され、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす組成の B 相で被覆されている材料であって、 M^1 および $M^{1'}$ は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag および Fe よりなる

(m^1) 群から選択された元素であり、 M^2 および $M^{2'}$ は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb および Bi よりなる (m^2) 群から選択された元素である非水電解質二次電池用負極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1) : $M^1_a M^2_c$ で示され、 $0 \leq a \leq 5$ を満たす組成のA相を有する粒子の表面の全部または一部が、式(2) : $M^1_b M^2_c$ で示され、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす組成のB相で被覆されている材料であって、式(1)中の M^1 および式(2)中の M^1 は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素であり、式(1)中の M^2 および式(2)中の M^2 は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素である非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】 A相を有する粒子の表面の50%以上が、B相で被覆されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項3】 (m^1)群から選択された少なくとも1種の元素の濃度が、表面から内部に向かって傾斜的に減少している請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項4】 A相がリチウムを吸蔵した相の組成を、式(1') : $L i_x M^1_a M^2_c$ で示し、B相がリチウムを吸蔵した相の組成を、式(2') : $L i_y M^1_b M^2_c$ で示したとき、 $0 \leq (y/x) \leq 0.5$ を満たす請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項5】 $45 \mu m$ 以下の平均粒径を有する請求項1～4記載の非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項6】 A相を有する粒子の表層部に対して、(i) (m^1)群から選択された少なくとも1種の元素をメッキする工程、(ii) メカニカルアロイ法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を複合化させる工程、および(iii) メカノケミカル法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を複合化させる工程のいずれかを行うことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項7】 前記工程後、さらに、粒子を還元雰囲気または不活性ガス雰囲気下で加熱処理する請求項6記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項8】 A相を有する粒子と(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を含む有機化合物とを、還元雰囲気下で、混合し、加熱処理する請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項9】 A相を有する粒子の表層部に対して、プラズマ法またはイオン注入法により、(m^1)群から選

択された少なくとも1種の元素を導入する工程を有する請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材料の製造法。

【請求項10】 充放電可能な正極と、非水電解質と、請求項1～5のいずれかに記載の負極材料からなる負極とを具備した非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質二次電池用負極材料、その製造法および高い電気容量と長寿命を両立させた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解液二次電池は、高電圧、高エネルギー密度が期待でき、多くの研究が行われている。非水電解質二次電池の正極活物質には、遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物、例えば $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などが知られている。これらは、層状構造またはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を有する。

【0003】一方、負極活物質としては、金属リチウムが多く検討されている。しかし、金属リチウムを用いた場合、充電時にリチウム表面に樹枝状のリチウム、すなわちデンドライトが析出し、充放電効率の低下または正極と接して内部短絡を生じるという問題点がある。そこで、リチウムの樹枝状成長を抑制し、リチウムを吸蔵および放出できるリチウム系合金、例えばリチウム-アルミニウム合金などを負極活物質に用いる検討がなされている。しかし、深い充放電を繰り返すと、電極材料が微粉化し、サイクル特性に問題が生じる。

【0004】現在、金属リチウムやリチウム系合金よりも容量が小さい一方、リチウムを可逆的に吸蔵および放出でき、サイクル特性、安全性などにも優れた黒鉛系炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。しかし、黒鉛系炭素材料を負極に使用した場合、その実用的容量は、理論容量 (372 mAh/g) に近い 350 mAh/g である。また、理論密度が 2.2 g/cc と低く、実際にシート状の負極とすると、さらに密度が低下する。従って、電池のさらなる高容量化を求めるには、単位体積あたりの容量が高い金属系無機材料を負極活物質として用いる必要がある。

【0005】金属系無機材料を負極活物質に使用する場合の問題として、リチウムの吸蔵および放出にともなう膨脹および収縮の繰り返しにより生じる活物質の微粉化の問題、電解液と活物質との反応による有機物被膜の堆積の問題の2点が挙げられる。どちらも活物質の反応性を低下させる作用をもち、充放電サイクル寿命を短くする。

【0006】前記微粉化の問題に対しては、例えば一粒

子内にリチウムを吸蔵する相と吸蔵しない相とを共存させ、充電状態（吸蔵状態）の応力をリチウムを吸蔵しない相で緩和する技術（特開平11-86854号公報）、一粒子内にリチウムを吸蔵する相を2相以上共存させ、各相のリチウム吸蔵時の構造変化による応力を緩和する技術（特開平11-86853号公報）が開示されている。しかし、これらの手法を取り入れた負極材料であっても、微粉化の問題の十分な解決には至っていない。

【0007】一方で、活物質表面をフッ素化合物や炭酸化合物の被膜で覆うことで電池の充放電効率を向上させる試みがなされている（特開平11-135153号公報）。しかし、これらの被膜は機械的強度が弱く、微粉化の抑制には不十分である。また、これらの被膜の成分は、一般的なりチウムイオン電池用電解液を使用した場合に有機物被膜として生成する化合物であり、被膜の堆積を推進する可能性を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記膨脹および収縮にともなう微粉化の問題および活物質表面に堆積する有機物被膜の問題の両方を防止した高容量で充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(1)： $M^1_a M^2$ で示され、 $0 \leq a \leq 5$ を満たす組成のA相を有する粒子の表面の全部または一部が、式(2)： $M^{1'}_b M^{2'}_c$ で示され、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす組成のB相で被覆されている材料であって、式(1)中の M^1 および式(2)中の $M^{1'}$ は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる

(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素であり、式(1)中の M^2 および式(2)中の $M^{2'}$ は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素である非水電解質二次電池用負極材料に関する。

【0010】前記非水電解質二次電池用負極材料において、A相を有する粒子の表面の50%以上は、B相で被覆されていることが好ましい。また、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素の濃度は、負極材料粒子の表面から内部に向かって傾斜的に減少していることが好ましい。

【0011】本発明は、前記非水電解質二次電池用負極材料がリチウムを吸蔵した材料にも関し、特に、A相がリチウムを吸蔵した相の組成を、式(1')： $Li_x M^1_a M^2$ で示し、B相がリチウムを吸蔵した相の組成を、式(2')： $Li_y M^{1'}_b M^{2'}_c$ で示したとき、 $0 \leq (y/$

$x) \leq 0.5$ を満たす材料が好ましい。

【0012】本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、 $45 \mu m$ 以下の平均粒径を有する粒子であることが好ましい。

【0013】また、本発明は、A相を有する粒子の表層部に対して、(i) (m^1)群から選択された少なくとも1種の元素をメッキする工程、(ii) メカニカルアロイ法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を複合化させる工程および(iii) メカノケミカル法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を複合化させる工程のいずれかを行うことを特徴とする前記非水電解質二次電池用負極材料の製造法に関する。この方法で得られた粒子は、さらに、還元雰囲気または不活性ガス雰囲気下で加熱処理することが好ましい。

【0014】さらに、本発明は、A相を有する粒子と(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を含む有機化合物とを、還元雰囲気下で、混合し、加熱処理する非水電解質二次電池用負極材料の製造法およびA相を有する粒子の表層部に対して、プラズマ法またはイオン注入法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を導入する（複合化させる）工程を有する非水電解質二次電池用負極材料の製造法に関する。

【0015】また、本発明は、充放電可能な正極と、非水電解質と、前記負極材料からなる負極とを具備した非水電解質二次電池に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池用負極材料では、式(1)： $M^1_a M^2$ で示され、 $0 \leq a \leq 5$ 、好ましくは $0.5 \leq a \leq 3$ を満たす組成のA相を有する粒子の表面の全部または一部が、式(2)： $M^{1'}_b M^{2'}_c$ で示され、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす組成のB相で被覆されている。式(1)において、 a が5を超えると、リチウムとの反応性の低い M^1 の元素構成比が大きくなるため、低容量となる。また、 a が0.5未満になると、A相の膨張・収縮の差が大きくなり、微粉化しやすくなる傾向がある。一方、式(2)において、 $c = 1$ の場合、 $1 \leq b < 20$ 、さらには $2 \leq b \leq 10$ であることが好ましい。なお、A相は、式(1)において $a = 0$ の場合、(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素のみからなる単体または合金となり、B相は、式(2)において $c = 0$ の場合、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素のみからなる単体または合金となる。A相とB相は、それぞれが1種のみ存在していればよいが、それぞれが2種以上存在してもよい。この場合、 $c = 1$ であって $a < b$ の関係を満たすA相とB相との組み合わせが2組以上成立することもあるが、前記関係を満たす組み合わせが少なくとも1組存在していればよい。

【0017】B相は、A相に比べて、一般にリチウムに

対する反応性が低い。そのためA相を有する粒子がB相で被覆されていると、負極材料粒子の表面における活性が低くなるとともにA相と電解液との反応が抑制され、有機物被膜の堆積が抑制される。さらに、負極材料粒子の機械的強度も増加するため、材料の微粉化も抑制される。その結果、長寿命な負極材料を得ることができる。かかる観点から、A相を有する粒子の表面の50%以上、さらには55~85%は、B相で被覆されていることが好ましい。被覆された表面が50%未満になると、有機物被膜の生成や材料の微粉化を抑制する効果が小さくなる。

【0018】式(1)中の M^1 および式(2)中の $M^{1'}$ は、Na、K、Rb、Cs、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Ca、Sr、Ba、Y、La、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、AgおよびFeよりなる(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素である。一の相に1種のみ(m^1)群から選択された元素が含まれている場合、その元素は、Ti、Zr、V、Nb、La、Sr、Ba、Cr、Mn、Co、Ni、CuまたはFeであることが好ましく、Ti、V、Nb、Mn、Co、Ni、CuまたはFeであることが、特に好ましい。

【0019】一方、式(1)中の M^2 および式(2)中の $M^{2'}$ は、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、SbおよびBiよりなる(m^2)群から選択された少なくとも1種の元素である。一の相に1種のみ(m^2)群から選択された元素が含まれている場合、その元素は、Al、In、Si、Ge、SnまたはPbであることが好ましく、Al、SiまたはSnであることが、特に好ましい。

【0020】(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素の濃度は、負極材料粒子の表面から内部に向かって傾斜的に減少していることが好ましい。負極材料がこのようなリチウムに対して反応性の低い相から活性な相へと連続的に変化する傾斜相を有する場合、材料の微粉化の抑制効果がさらに向上する。

【0021】A相がリチウムを吸蔵した相の組成を、 $0 \leq a \leq 5$ かつ $0 < x$ を満たす式(1')： $Li_xM^1_aM^2$ で示し、B相がリチウムを吸蔵した相の組成を、 $c = 1$ または $c = 0$ であって、 $c = 1$ のときは $a < b$ を満たす式(2')： $Li_yM^{1'}_bM^{2'}_c$ で示すと、 $0 \leq (y/x) \leq 0.5$ 、さらには $0.05 \leq (y/x) \leq 0.25$ を満たすことが好ましい。 y/x が0.5を超えると、有機物被膜の生成や材料の微粉化を抑制する効果が小さくなる。

【0022】本発明の負極材料の平均粒径は、非水電解質二次電池の負極が一般に $80 \mu m$ 程度のシート状であることから、 $45 \mu m$ 以下、さらには $1 \sim 30 \mu m$ であることが好ましい。平均粒径が $45 \mu m$ を超えると、シ

ート状負極の表面に凸凹が多くなり、電池特性が低下する傾向がある。

【0023】A相は、できるだけ微細な結晶粒からなることが、良好な電池特性を得るうえで望ましい。具体的には、結晶粒の平均粒径が $10 \mu m$ 以下、さらには $0.01 \sim 2.5 \mu m$ 、とくには $0.01 \sim 1 \mu m$ であることが好ましい。結晶粒の平均粒径が微細になることで、結晶間の粒界領域が増加し、リチウムイオンが拡散しやすくなる。その結果、反応が均一に起こるようになり、材料の一部に大きな負荷がかかることなく、安定な電池特性が得られる。B相も、できるだけ微細な結晶粒からなることが、良好な電池特性を得るうえで望ましい。具体的には、結晶粒の平均粒径が $10 \mu m$ 以下、さらには $0.01 \sim 2.5 \mu m$ 、とくには $0.01 \sim 1 \mu m$ であることが好ましい。前記と同様に、結晶粒の平均粒径が微細になることでリチウムイオンが拡散しやすくなり、リチウムイオンがA相全体に拡散して反応が均一に進行しやすくなる。

【0024】本発明の負極材料を得る方法としては、A相を有する粒子の表層部に対して、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素をメッキする工程、例えば(m^1)群から選択された元素の無電解メッキ液にA相を有する粒子を入れ、温度を適温に保ちながら5~60分間攪拌する工程を含む方法が挙げられる。また、別の方法として、A相を有する粒子の表層部に対して、メカニカルアロイ法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を複合化させる工程、例えば(m^1)群から選択された元素の単体または合金5~20重量部を、A相を有する粒子80~95重量部(合計100重量部)とともに機械的に攪拌混合し、両者間で固相反応を起こさせる工程を含む方法が挙げられる。また、さらに別の方法として、A相を有する粒子の表層部に対して、メカノケミカル法により(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を複合化させる工程を含む方法が挙げられる。

【0025】前記方法で得られた粒子は、さらに、還元雰囲気またはアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気下で加熱処理することが好ましい。前記加熱処理としては、粒子の種類によって異なるため一概にはいえないが、例えば $1 \sim 10$ 時間かけて $100 \sim 1500^\circ C$ にまで昇温した後、 $1 \sim 72$ 時間加熱を行う処理が好ましい。

【0026】また、A相を有する粒子と(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を含む有機化合物、例えばトリエトキシ鉄、ペンタエトキシモリブデンなどのアルコキシド化合物などを、還元雰囲気下で、混合し、加熱処理する工程、A相を有する粒子の表層部に対して、プラズマ法またはイオン注入法により、(m^1)群から選択された少なくとも1種の元素を導入する工程を含む方法でも、本発明の負極材料を得ることができ

る。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。

《実施例1～24》表1～2に示す材料組成および表1～2に示す種類のA相を有する粒子を以下の手順で調製した。Fe（塊状）、Cu（粒状）、Co（粒状）、Mn（塊状）、Ni（粒状）、Ti（塊状）、Sn（粒状）、Si（粒状）およびAl（粉末）の中から表1～2の材料組成に応じた必要な原料を選択し、所定のモル比で混合し、アーク溶解炉で鑄造した。得られた鑄造品をガスアトマイズ法を用いることで球状粒子とした。この化合物に45ミクロンメッシュのふるいを通して平均粒径28 μ mの粒子を得た。得られた粒子に対してX線回折分析を行ったところ、各粒子中に表1～2に示した所定のA相の存在が確認された。また、各粒子に対してEPMA分析を行ったところ、いずれの粒子においてもA相を構成する結晶粒の平均粒径は0.3～2.5 μ mの範囲であり、最大でも5 μ mであった。

【0028】次に、前記A相を有する粒子の表層部に対して、表1～2に示した表面処理を行い、表1～2に示す温度で熱処理を行い、B相を形成させた。なお、表1～2中、表面処理の列に示す元素の表示は表面処理に用いた（m¹）群から選択された元素を示し、（ ）内の「粉末」という表示は前記元素の粉末を用いて所定の粒子をメカニカルアロイ法により処理したことを、「メッキ」という表示は所定の粒子をメッキ処理したことを示す。また、表面処理の列および熱処理温度（℃）の列に示す「-」という表示はそれぞれ表面処理および熱処理を行わなかったことを示す。

【0029】前記メカニカルアロイ法では、平均粒径0.05 μ mのCu粉末、Fe粉末およびTi粉末、平均粒径0.03 μ mのNi粉末ならびに平均粒径0.1 μ mのMn粉末を用いた。所定の粒子と所定の粉末を、それぞれ10：1（重量比）で混合した後、遊星ボールミルで10分間回転攪拌させた。

【0030】また、前記メッキ処理では、市販のNi無電解メッキ液、Co無電解メッキ液およびCu無電解メッキ液を用いた。前記粒子を所定の無電解メッキ浴に入れ、Ni無電解メッキ液の場合は50℃、Co無電解メッキ液の場合は70℃、Cu無電解メッキ液の場合は20℃で攪拌しながら30分間放置した。

【0031】次に、表面処理後の粒子に対して、任意の

(5)

特開2001-76719

8

熱処理を行った。具体的には、アルゴン雰囲気下で、表1～2に示す所定の熱処理温度まで3時間かけて粒子を昇温した後、12時間その温度で保持した。冷却は自然放冷を行った。この工程は、（m¹）群から選択された元素の濃度が表面から内部に向かって傾斜的に減少する構造を実現するための工程である。

【0032】前記各工程の結果、各粒子の表層部には、表1～2に示す種類のB相がそれぞれ形成された。各粒子の断面をSEMにより観察したところ、全ての粒子の表面の50%以上がB相で被覆されていることが確認できた。

【0033】次に、得られた粒子を負極活物質に用いて図1に示す試験セルを作製した。負極活物質7.5gに対して、導電剤として黒鉛粉末2gおよび結着剤としてポリエチレン粉末0.5gを混合し、合剤とした。この合剤0.1gを直径17.5mmに加圧成型して電極1とし、ケース3の中に設置した。微孔性ポリプロピレンセパレータ7を電極上に置いた。1モル／リットルとなるように過塩素酸リチウム（LiClO₄）を溶解させたエチレンカーボネートとジメトキシエタンとの体積比で1：1の混合溶液を非水電解質としてセパレータ上に注液した。この上に、内側に直径17.5mmの金属リチウム4を張り付け、外周部にポリプロピレンガスケット8を付けた封口板6を置いて、封口し、試験セルとした。なお、図1中、2は電極1の集電体を、5は金属リチウム4の集電体を示す。

【0034】この試験セルについて、0.5mAの定電流で、電極1がリチウム対極4に対して0Vになるまでカソード分極し（電極1を負極として見る場合には充電に相当する。）、次に、電極が1.5Vになるまでアノード分極した（電極1を負極として見る場合には放電に相当する。）。その後、カソード分極、アノード分極を繰り返した。活物質1gあたりの初回放電容量を表1～2に示す。その後、試験セルを分解し、カソード分極後およびカソード分極、アノード分極を10サイクル繰り返した後の電極1を取り出し、観察したところ、電極表面における金属リチウムの析出（デンドライト）はみられなかった。また、カソード分極後の電極をIPC分析したところ、負極材料中のA相およびB相に吸蔵されているリチウムの量は、先述の0.05 \leq （y/x） \leq 0.25を満たす範囲であった。

【0035】

【表1】

30

40

	材料組成	A相	表面処理	熱処理温度 (℃)	B相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例 1	FeSi	FeSi	—	—	FeSi	520	78
実施例 1			Fe (粉末)	—	Fe	490	94
実施例 2				1000	Fe ₃ Si	470	98
実施例 3			Ni (メッキ)	—	Ni	510	95
実施例 4				900	FeNi	500	99
比較例 2	NiSi ₂	NiSi ₂ , Si	—	—	NiSi ₂	720	68
実施例 5			Ni (メッキ)	—	Ni	690	91
実施例 6				900	NiSi	680	95
実施例 7			Ni (粉末)	—	Ni	690	93
実施例 8				900	Ni ₂ Si	690	97
比較例 3	FeSn	Sn, FeSn ₂ , Fe	—	—	FeSn ₂	670	70
実施例 9			Fe (粉末)	—	Fe	650	88
実施例 10				950	Fe ₃ Sn	640	94
実施例 11			Mn (粉末)	—	Mn	670	92
実施例 12				750	Mn ₂ Fe	700	95

【0036】

20 【表2】

	材料組成	A相	表面処理	熱処理温度 (℃)	B相	初回放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
比較例 4	Cu ₆ Sn ₅	Sn, Cu ₆ Sn ₅	—	—	Cu ₆ Sn ₅	580	75
実施例 13			Cu (粉末)	—	Cu	550	89
実施例 14				400	Cu ₃ Sn	560	93
実施例 15			Cu (メッキ)	—	Cu	570	95
実施例 16				400	Cu ₃ Sn	580	98
実施例 17			Ni (粉末)	—	Ni	550	93
実施例 18				700	Cu ₂ NiSn	590	99
比較例 5	CoSn ₂	Sn, CoSn ₂ , CoSn	—	—	CoSn ₂	770	82
実施例 19			Co (メッキ)	—	Co	740	95
実施例 20				950	Co ₃ Sn ₂	750	97
比較例 6	Ti ₂ Sn	Ti ₂ Sn	—	—	Ti ₂ Sn	560	80
実施例 21			Ti (粉末)	—	Ti	540	97
実施例 22				1000	Ti ₃ Sn	540	99
比較例 7	MnAl	MnAl ₄ , MnAl, Mn	—	—	MnAl	490	77
実施例 23			Mn (粉末)	—	Mn	450	93
実施例 24				600	Mn ₃ Al	470	97

【0037】次に、前記負極活物質を用いた電池のサイクル特性を評価するため、図2に示す円筒型電池を以下の手順で作製した。正極活物質であるLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄は、Li₂CO₃とMn₃O₄とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって合成した。さらに、これを100メッシュ以下に分級したものを正極活物質とした。正極活物質100gに対して、導電剤として炭素粉末を10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性ディスパージョンを樹脂成分で8gおよび純水を加え、ペースト状にし、チタンの芯材に塗布し、乾燥、圧延して正極板11を得た。また、所

40 定の負極活物質、導電剤として黒鉛粉末および結着剤としてテフロン（登録商標）バインダーを70:20:10の割合（重量比）で混合し、石油系溶剤を用いてペースト状としたものを銅の芯材に塗布後、100℃で乾燥したものを負極板12とした。セパレータ13としては、多孔性ポリプロピレンを用いた。

【0038】スポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の正極リード14を有する正極板11とスポット溶接にて取り付けした芯材と同材質の負極リード15を有する負極板12の間に両極板より幅の広い帯状のセパレータ13を介在させ、全体を渦巻状に捲回した。得られた電極

体の上下それぞれにポリプロピレン製の上部絶縁板16および下部絶縁板17をそれぞれ配して電槽18に挿入した。電槽18の上部に段部を形成させた後、非水電解質として、1モル/リットルとなるように過塩素酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネートとジメトキシエタンとの等比体積混合溶液を注入し、封口板19で密閉し、正極端子20を設けて電池とした。

【0039】得られた電池について、試験温度30℃で、充放電電流1mA/cm²、充放電電圧範囲4.3～2.6Vで充放電サイクル試験を行い、1サイクル目に対する200サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表1～2に示す。

【0040】《比較例1～7》比較例として、表1～2に示す材料組成および表1～2に示す種類のA相を有する粒子を、B相を設けずに、そのまま負極活物質として用いた場合の試験セルの初回放電容量および円筒型電池の1サイクル目に対する200サイクル目の容量維持率を実施例と同様に求めた。結果を表1～2に示す。表1～2から、本発明の負極材料を用いた電池は、比較例に比べてサイクル特性が格段に向上することがわかる。

【0041】なお、実施例では、円筒型電池について説明したが、コイン型、角型および扁平型の二次電池においても全く同様の傾向が見られた。また、実施例では、正極活物質としてLiMn_{1.8}Co_{0.2}O₄について説明したが、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂などを用いた場合にも同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、高容量でサイクル寿命の極めて優れたデンドライトによる短絡のない信頼性の高い高エネルギー密度の非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

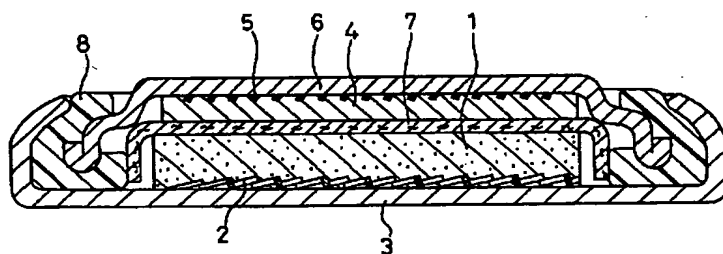
【図1】本発明の負極材料の特性を評価するために実施例で用いた試験セルの断面概略図である。

【図2】本発明の負極材料の特性を評価するために実施例で用いた円筒型電池の断面概略図である。

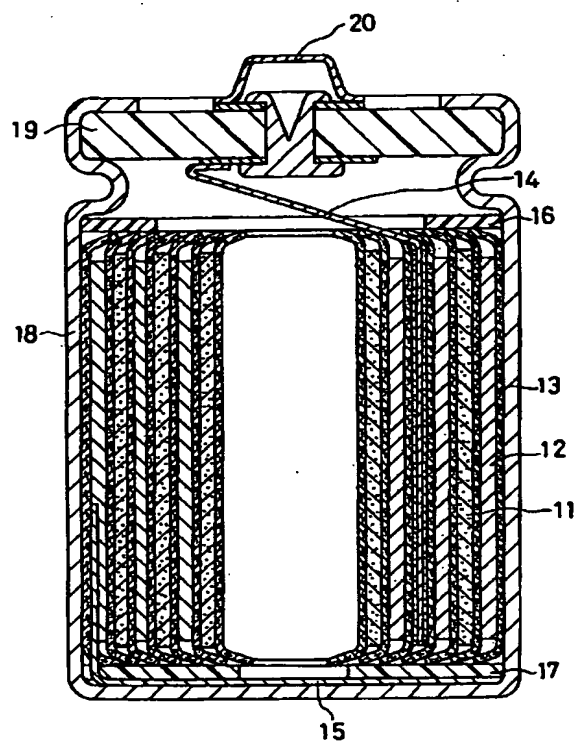
【符号の説明】

- 1 電極
- 2 電極1の集電体
- 3 ケース
- 4 金属リチウム
- 5 金属リチウムの集電体
- 6 封口板
- 7 セパレータ
- 8 ガスケット
- 11 正極板
- 12 負極板
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電槽
- 19 封口板
- 20 正極端子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 武澤 秀治
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 松田 宏夢
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BA00 BA01 BA03
BA07 BA09 BB02 BC01 BC05
BD02 BD03
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL07 AL11
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ01
CJ02 CJ08 CJ11 CJ14 CJ24
CJ28 DJ16 HJ01 HJ02 HJ05
HJ07